



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑩ **Offenlegungsschrift**  
**DE 198 05 202 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 01 B 21/38**  
C 01 B 21/26  
// B 01 J 21/16, 23/42

⑦1 Aktenzeichen: 198 05 202.2  
⑦2 Anmeldetag: 10. 2. 98  
⑦3 Offenlegungstag: 18. 2. 99

DE 198 05 202 A 1

⑧6 Innere Priorität:  
197 34 757. 6 12. 08. 97

⑦1 Anmelder:  
L. & C. Steinmüller GmbH, 51643 Gummersbach,  
DE

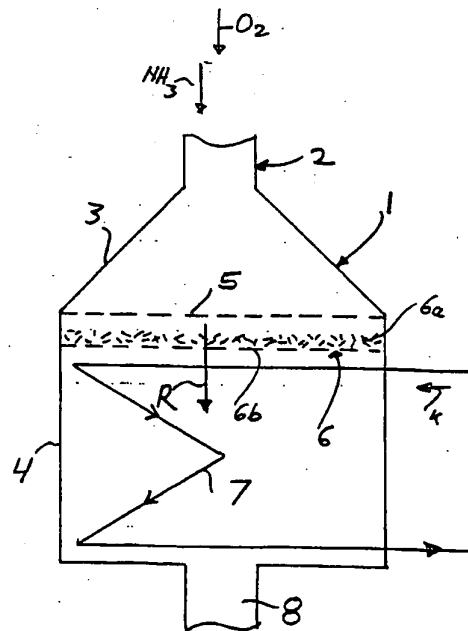
⑦2 Erfinder:  
Klein, Marton, Dr., 51643 Gummersbach, DE;  
Kubisa, Ryszard, Dr., 51645 Gummersbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

⑤7 Bei einem Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, bei dem Ammoniak an mindestens einem Katalysatornetz, insbesondere Platinnetz, unter Zufuhr von Sauerstoff verbrannt wird und die Reaktionsgase gekühlt werden, ist zur Vermeidung der Freisetzung von Lachgas vorgesehen, daß die Reaktionsgase stromab des Katalysatornetzes vor der Kühlung über einen temperaturstabilen Katalysator für die Umwandlung des in den Reaktionsgasen enthaltenen  $N_2O$  geführt werden.

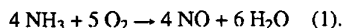


DE 198 05 202 A 1

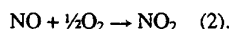
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, bei dem Ammoniak an mindestens einem Katalysatornetz, insbesondere Platinnetz, unter Zufuhr von Sauerstoff verbrannt wird und die Reaktionsgase gekühlt werden.

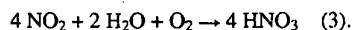
Die Verbrennung von  $\text{NH}_3$  an einem Katalysatornetz erfolgt bei Temperaturen von z. B. 800 bis 1000 °C gemäß der nachfolgenden Gleichung:



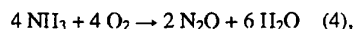
Das hierbei entstehende  $\text{NO}_2$  reagiert während und nach der Abkühlung der Reaktionsgase auf ca. 20 bis 30°C mit Sauerstoff zu  $\text{NO}_2$ :



Bei Kontakt mit Wasser und Sauerstoff entsteht die gewünschte Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ :



Es wurde gefunden, daß als Nebenreaktion bei der katalytischen  $\text{NH}_3$ -Verbrennung zu  $\text{NO}$  nach Gleichung (1) auch unerwünschtes  $\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas) entsteht:

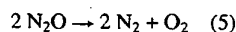


welches in den nachfolgenden Stufen der Salpetersäureherstellung nicht abgebaut wird.

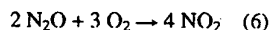
Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, bei dem bei der Erzeugung von Salpetersäure eine Freisetzung von Lachgas weitgehendst vermieden wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Reaktionsgase stromab des Katalysatornetzes vor der Kühlung über einen temperaturstabilen Katalysator für die Umwandlung des in den Reaktionsgasen enthaltenen  $\text{N}_2\text{O}$  geführt werden.

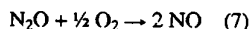
Die Umwandlung kann je nach gewähltem Katalysator durch Zersetzung in die Elemente Stickstoff und Sauerstoff:



oder durch Oxidation:



oder



erfolgen.

Die Umwandlung durch Oxidation des  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{NO}$  oder  $\text{NO}_2$  führt zu einer Umsatzsteigerung der Salpetersäureproduktion und wird daher bevorzugt.

Lachgas gehört zwar zu den sogenannten endothermen Verbindungen und sollte daher schon bei Raumtemperatur in die Elemente zerfallen, jedoch erfolgt die Zersetzung aber aus kinetischen Gründen erst bei Erwärmung. Die erfindungsgemäße Verfahrensführung nutzt in vorteilhafter Weise die Wärme der Reaktionsgase unmittelbar nach der  $\text{NH}_3$ -Verbrennung. Eine separate Erwärmung der Reaktionsgase für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Umwandlung ist nicht erforderlich. Es wird vorzugsweise ein hochaktiver Katalysator eingesetzt, da die Verweilzeit der Reaktionsgase nach Austritt aus dem Katalysatornetz bis Eintritt in die Wärmetauscher kurz ist,

damit eine thermische Zersetzung des sich gemäß Gleichung (1) bildenden  $\text{NO}$  in seine Elemente nicht begünstigt wird.

Weiterhin ist dafür Sorge zu tragen, daß der Katalysator zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Umwandlung die gleichzeitig mögliche Reaktion einer  $\text{NO}$ -Zersetzung nicht bzw. nicht nennenswert beschleunigt.

Es ist bekannt, zur gleichmäßigen Beaufschlagung des der Abkühlung der Reaktionsgase dienenden Wärmetauschers bzw. Heizflächen die Reaktionsgase dem Katalysatornetz über eine Einrichtung zur Strömungsgleichverteilung zu führen, z. B. über eine Schüttung von Raschig-Ringen. Bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung kann der  $\text{N}_2\text{O}$ -Umwandlungskatalysator auch in Form von Raschig-Ringen oder dergleichen ausgebildet werden, um neben der  $\text{N}_2\text{O}$ -Umwandlung zugleich eine Strömungsvergleichmäßigung zu gewährleisten.

Auch ist es bekannt, das Platinnetz zu seiner Abstützung auf keramischen Elementen aufliegen zu lassen. Es liegt im Rahmen der bevorzugten Erfindungsführung auch solche Abstützelemente aus einem katalytisch aktiven Material für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Umwandlung aufzubauen.

Es ist also zweckmäßig, daß die Reaktionsgase durch eine Schüttung von Katalysatorelementen oder über einen gasdurchlässigen Formkatalysator, wie z. B. Wabenkatalysator, geführt werden.

Vorzugsweise wird ein Katalysator ausgewählt aus der Gruppe: Edelmetall oder Keramik.

Wiederum bevorzugt wird der Einsatz einer Keramik, die mit Metallen, wie z. B. V, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Bi, Ca, Zn, Al, Mg, und/oder deren Oxiden und/oder Edelmetallen dotiert ist. In besonders bevorzugter Weise werden Tonkeramiken, d. h. Keramiken auf Aluminiumsilikat-Basis eingesetzt, weiter bevorzugt Cordierite.

Weiterhin ist es denkbar, als Katalysator Spinelle und/oder Perowskite einzusetzen.

Bei allen eingesetzten Katalysatoren muß dafür Sorge getragen werden, daß sie der Wärmebelastung im Bereich von 800 bis 1000°C unmittelbar nach Austritt der Reaktionsgase aus dem Katalysatornetz standhalten können.

Es kann entweder das reine Katalysatormaterial eingesetzt werden oder Katalysatormaterial wird auf einen ebenfalls temperaturstabilen Träger aufgebracht.

Die Erfindung richtet sich auch auf eine Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure mit einem Reaktor, mindestens einem sich quer zum Reaktorinneren erstreckenden Katalysatornetz und mindestens einer dem Katalysatornetz nachgeschalteten Heizfläche.

Erfindungsgemäß ist dabei vorgesehen, daß zwischen dem Katalysatornetz und der Heizfläche ein gasdurchlässiger temperaturstabiler Katalysator für die Umwandlung von in den Reaktionsgasen enthaltenem  $\text{N}_2\text{O}$  angeordnet ist.

Dabei ist es zweckmäßig, wenn der Katalysator gleichzeitig der Strömungsgleichverteilung dient bzw. das Katalysatornetz für die  $\text{NH}_3$ -Verbrennung abstützt.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung soll nun anhand der beigefügten Figuren näher erläutert werden.

In den Reaktor 1 wird über eine Zuleitung 2 eine Mischung aus  $\text{NH}_3$  und sauerstoffhaltiger Luft  $\text{O}_2$  eingeleitet. Die Zuleitung 2 mit relativ geringem Querschnitt geht in eine Haube 3 größeren Querschnittes über, an die sich ein zylindrischer Behältergrundkörper 4 anschließt. Quer über die Eintrittsöffnung des Grundkörpers 4 erstrecken sich Platinetze 5, die gegebenenfalls noch abgestützt sind. Unmittelbar nach den Platinetzen ist ein Katalysatoreinbau 6 für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Umwandlung angeordnet, der aus einer Schüttung von katalytisch aktiven Raschig-Ringen 6a und einem die Schüttung tragenden Lochblech 6b besteht. Die aus dem Ka-

talysatoreinbau 6 austretenden Reaktionsgase R treten in einen nur schematisch dargestellten Kühlflächeneinbau 7 ein, der von einem Kühlmittel K durchströmt wird. Die Reaktionsgase werden über einen Auslaß 8 abgezogen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure, bei dem Ammoniak an mindestens einem Katalysatornetz, insbesondere Platinnetz, unter Zufuhr Sauerstoff verbrannt wird und die Reaktionsgase gekühlt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsgase stromab des Katalysatornetzes vor der Kühlung über einen temperaturstabilen Katalysator für die Umwandlung des in den Reaktionsgasen enthaltenen  $N_2O$  geführt werden. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator für die Oxidation des  $N_2O$  eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator für die Zersetzung des  $N_2O$  eingesetzt wird. 20
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase über eine Schüttung von Katalysatorelementen geführt werden. 25
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase über einen gasdurchlässigen Formkatalysator, wie z. B. Wabenkatalysator geführt werden. 30
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase über einen Katalysator ausgewählt aus der Gruppe: Edelmetall oder Keramik geführt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Keramik eingesetzt wird, die mit Metalloxiden und/oder mit Metallen dotiert ist. 35
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Tonkeramiken eingesetzt werden. 40
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Spinelle und/oder Perowskite eingesetzt werden.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen von 800 bis 1000°C temperaturstabile Katalysatoren eingesetzt werden. 45
11. Vorrichtung zur Herstellung von Salpetersäure mit einem Reaktor mindestens einem sich quer zum Reaktorinneren erstreckenden Katalysatornetz und mindestens einer dem Katalysatornetz nachgeschalteten Heizfläche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Katalysatornetz (5) und der Heizfläche ein gasdurchlässiger temperaturstabiler Katalysator (6; 6a, 6b) für die Umwandlung von in den Reaktionsgasen enthaltenem  $N_2O$  durch Zersetzung oder Oxidation angeordnet ist. 50
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gleichzeitig der Strömungsgleichverteilung dient. 60
13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator gleichzeitig das Katalysatornetz für die  $NH_3$ -Verbrennung abstützt.

